

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

**Purificn. of chitosan - by adjusting pH of soln. contg. chitosan, to about 6, to form deposit
which is opt. washed with water and dissolved in acid**

Patent Number : JP63017901

International patents classification : C08B-037/08

• Abstract :

JP63017901 A Purifying chitosan comprises adjusting the pH of a soln. contg. chitosan to at least 6.0, pref. 6.5 to form deposit. The deposit is, if necessary, washed with water and dissolved in an acid. The pH of the obtd. soln. is adjusted to at least 6.0, pref. at least 6.5. These procedures of washing, dissolution and deposition are pref. repeated.

ADVANTAGE - Deposition of chitosan is completely effected by only adjusting the pH of a soln. contg. chitosan. The deposit can be sepd. easily by filtration. (0/1)

• Publication data :

Patent Family : JP63017901 A 19880125 DW1988-09 4p * AP:

1986JP-0159793 19860709

Priority n° : 1986JP-0159793 19860709

Covered countries : 1

Publications count : 1

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HGET) HIGETA SHOYU KK

• Accession codes :

Accession N° : 1988-061314 [09]

Sec. Acc. n° CPI : C1988-027675

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D06-H

Derwent Classes : D17

• Update codes :

Basic update code :1988-09

XP 002153004

44289

AN - 1988-061314 [09]

AP - JP19860159793 19860709

CPY - HGET

DC - D17

FS - CPI

IC - C08B37/08

MC - D06-H

PA - (HGET) HIGETA SHOYU KK

PN - JP63017901 A 19880125 DW198809 004pp

PR - JP19860159793 19860709

XA - C1988-027675

XIC - C08B-037/08

AB - J63017901 Purifying chitosan comprises adjusting the pH of a soln. contg. chitosan to at least 6.0, pref. 6.5 to form deposit. The deposit is, if necessary, washed with water and dissolved in an acid. The pH of the obtd. soln. is adjusted to at least 6.0, pref. at least 6.5. These procedures of washing, dissolution and deposition are pref. repeated.

- ADVANTAGE - Deposition of chitosan is completely effected by only adjusting the pH of a soln. contg. chitosan. The deposit can be sepd. easily by filtration.(0/1)

IW - PURIFICATION CHITOSAN ADJUST PH SOLUTION CONTAIN CHITOSAN FORM DEPOSIT
OPTION WASHING WATER DISSOLVE ACID

IKW - PURIFICATION CHITOSAN ADJUST PH SOLUTION CONTAIN CHITOSAN FORM DEPOSIT
OPTION WASHING WATER DISSOLVE ACID

NC - 001

OPD - 1986-07-09

ORD - 1988-01-25

PAW - (HGET) HIGETA SHOYU KK

TI - Purificn. of chitosan - by adjusting pH of soln. contg. chitosan, to about 6, to form deposit which is opt. washed with water and dissolved in acid

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-017901
(43)Date of publication of application : 25.01.1988

(51)Int.Cl.

C08B 37/08

(21)Application number : 61-159793

(71)Applicant : HIGETA SHOYU KK

(22)Date of filing : 09.07.1986

(72)Inventor : TAMURA JUNICHI
KADOWAKI KIYOSHI

(54) PURIFICATION OF CHITOSAN

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily purify large amount of chitosan useful as a flocculant for various dispersions and pharmaceuticals, etc., on an industrial scale, by adjusting a chitosan-containing liquid to a specific pH, thereby precipitating the chitosan from the liquid.

CONSTITUTION: A chitosan-containing liquid (e.g. a process liquid obtained by deacetylation treatment and having high impurity content) is adjusted to ≥ 6.0 pH, preferably ≥ 6.5 pH to obtain a precipitate. The precipitate is, if necessary, washed, dissolved usually in an acid (acetic acid, hydrochloric acid, sulfuric acid, etc., having a concentration of 0.01 W3mol) and adjusted to ≥ 6.0 pH, preferably ≥ 6.5 pH with an alkali such as KOH to again precipitate chitosan. The purity of chitosan can be improved by repeating the above steps of precipitation, washing and dissolution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-17901

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月25日

C 08 B 37/08

6779-4C

審査請求 未請求 発明の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 キトサンの精製法

⑯ 特 願 昭61-159793

⑰ 出 願 昭61(1986)7月9日

⑱ 発 明 者 田 村 順 一 千葉県銚子市中央町9番8号

⑲ 発 明 者 門 脇 清 千葉県銚子市春日町3094-3

⑳ 出 願 人 ヒゲタ醤油株式会社 東京都中央区日本橋小網町2番3号

㉑ 代 理 人 弁理士 戸田 親男

明 細 書

1. 発明の名称

キトサンの精製法

2. 特許請求の範囲

(1) キトサン含有液を pH6.0以上、好ましくは pH6.5 以上に調整し、析出物を生成せしめることを特徴とするキトサンの精製法。

(2) キトサン含有液を pH6.0以上、好ましくは pH6.5 以上に調整し、得られた析出物を必要に応じて洗滌し、該析出物を酸に溶解することを特徴とするキトサンの精製法。

(3) キトサン含有液を pH6.0 以上、好ましくは pH6.5 以上に調整し、得られた析出物を必要に応じて水洗し、該析出物を酸に溶解し、pH6.0以上、好ましくは pH6.5 以上に調整し、得られた析出物を必要に応じて洗滌し、再び析出物を酸に溶解し、必要があれば上記の析出-洗滌-溶解をくり返すことを特徴とするキトサンの精製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はキトサンの精製法に関するものである。

一般に、キトサン(chitosan)はカニの甲殻などの主成分であるキチンを脱アセチルして得られる塩基性多糖である。キトサンの原料となるキチンは無脊椎動物、特にエビやカニ等の水陸の甲殻類をはじめ、陸産の昆虫類の外殻成分、さらに、軟体動物の外殻成分、菌類の細胞壁中などに広く存在しており、その年間の生合成量は、数十億トンとみられているものの、殆ど利用されていない資源のひとつである。最も利用されている、エビ、カニの外殻成分は、このキチンとタンパク質及び、炭酸カルシウムから成る複合素材で、キチンにするためには、希アルカリでタンパク質を、希酸で石灰分を除去しなくてはならない。このようにして得られたキチンはN-アセチルグルコサミンが直列にβ-1,4結合した分子量数十万の高分子物質である。このキチンを40~50%の濃アルカリ存在下で加熱して、脱アセチル化すると、キトサンが得られる。しかし、その性状は未だ甲殻の名残を留め、カニ殻臭がかなり強く感じられ、かつ甲殻由来の淡赤色の色素も残存しているものである。

特開昭63-17901(2)

従来、キトサンは、その強い凝集力を利用して、各種分散物の凝集剤として広く使用されて来た。また、近年になって、キトサンに薬理効果が期待され、医薬としての利用が研究されるようになって来た。その為、不純物の存在、精製度の程度が問題となり、場合によっては、その有用性をも左右することができる。

しかしながら、キトサン自体凝集作用が非常に強く、精製が困難で、純品を大量に得ることはできなかった。

本発明者らは、キトサンを工業的に大量に精製する方法を求めて鋭意研究したところ、キトサン溶液に、各種の炭酸塩があっても、pH6.0以上へのpH調整だけでキトサンだけの析出が起ることを知ったのである。

また、本発明においては、pH6.0以上のpH調整によるキトサン析出物は、分離して酸に良好に溶解するので、再びキトサン溶液にして、pH6.0以上へのpH調整によりキトサンを析出させれば、若くは繰り返し精製されたキトサンを得ることができる。

- 3 -

以上に調整することによりキトサンが析出を起し、炭酸塩とは分離して析出する。この析出物は遠心分離又は濾布による濾過によって容易に分離できる。

従来、キトサンの精製がゲル濾過等によってきわめて低収率にしか行なわれていなかったことからみれば、pHの調整だけでキトサンの析出が完全に起るということはきわめて意外なことである。

分離した析出物は炭酸塩の一部を混在させているので、これを水や溶液で洗滌して酸に溶解する。

酸としては酢酸などの有機酸、塩酸、硫酸などの無機酸などいずれの酸でもよく、また、濃度としては0.01~3モル程度のものがよい。

析出物を酸に溶解した後は、pH6以上、好ましくはpH6.5以上の処理のみで容易に析出するようになっているので、カセイソーダ等のアルカリを添加し、pH6以上、好ましくはpH6.5以上にpH調整し、析出物を得る。

更に、精製するためには、この析出物を水等で洗滌し、再び酸に溶解し、pH6以上、好ましくはpH6.5以上のpH調整を行い、析出物を得ることができ

ものである。

本発明は、キトサン含有液をpH6.0以上、好ましくはpH6.5以上に調整し、析出物を生成せしめることを特徴とするキトサンの精製法である。

また、本発明は、キトサン含有液をpH6.0以上、好ましくはpH6.5に調整し、得られた析出物を必要に応じて洗滌し、該析出物を酸に溶解することを特徴とするキトサンの精製法である。

また、本発明は、キトサン含有液をpH6.0以上、好ましくはpH6.5に調整し、得られた析出物を必要に応じて水洗し、該析出物を酸に溶解し、pH6以上、好ましくはpH6.5以上に調整し、得られた析出物を必要に応じて洗滌し、再び析出物を酸に溶解し、必要があれば上記の析出-洗滌-溶解の操作をくり返すことを特徴とするキトサンの精製法である。

本発明の精製法に適用されるキトサン含有液としては、炭酸塩の多い脱アセチル処理した処理液などいづれでもよい。

キトサン含有液をpH6以上、好ましくは、pH6.5

- 4 -

H6.5以上のpH調整を行い、析出物を得ることができる。

この精製処理は何度でも行うことができ、ほとんど純粋なキトサンを得ることが可能となったのである。

次に本発明の試験例及び実施例を示す。

試験例

市販のキトサン25gを0.25モルの塩酸5ℓに溶解し、溶解液を100ℓづつ11本用意し、第1回のpH調整を行い、析出物の量を測定した。得られた結果は図1に示される。

第1回のキトサンの回収率は、溶解したキトサン100ℓ中のグルコサミン量(4N塩酸で加水分解後エルソン-モルガン法で測定)に対する析出物の乾燥重量を百分率で表示した。

その結果は第1図に示されるが、第1回からpH6を超えるとキトサンの析出がはじまり、pH6.5以上となるとほとんど完全に析出するのがわかる。

実施例1

市販のキトサン25gを0.5モルの塩酸5ℓに溶解

特開昭63-17901(3)

し、不溶物を遠心分離(20,000G)して除いた。得られた清澄液に40%カセイソーダを加え、pHを7.0に調整した。生じた析出物をサラン製の布で濾過した後乾燥し、白色粉末状のキトサン22gを得た。精製前後のキトサン中のグルコサミン量をそれぞれ、4N塩酸で加水分解後エルソン-モルガン法で測定し、乾物に対する含量で示すと、精製前92%であったのに対し、精製後は96%であった。

実施例2

市販のキトサン100gを0.5モルの酢酸25mlに溶解し、不溶物を遠心分離(20,000G)して除いた。得られた清澄液に40%カセイソーダを加え、pHを8.5に合せた。静置後生じた析出物をサラン製の布上に集め、水で十分洗滌し、可溶物を除去した後、乾燥して白色粉末状のキトサンを得た。

精製前後のキトサンの性状、分析値を表1に示した。

表中の色は日本電色工業社製の四色色差計で測定し、L、a、bで示した。香はカニ殻臭の残存

の程度を官能検査によって示した。グルコサミンの含有量は精製前後のキトサンを4N塩酸で加水分解した後エルソン-モルガン法で測定し、算出し、乾物に対する%で表示した。

表 1

| 分析 キトサン | 色 | | | 香り | グルコサミン 含有量 |
|------------|-------|------|-------|----|---------------|
| | L | a | b | | |
| 市販品 | 78.34 | 2.87 | 17.45 | ++ | 92% |
| 本発明方法適用後 | 89.63 | 0.04 | 8.01 | - | 98% |

表1より明らかなように色は明度(L)が大きくなり、赤色(a)が減少し、黄色(b)も減少し、全体に色素が除去され、白色になったことがわかる。香りについても臭気が除去されている。そして、グルコサミン含有量が上がり、不純物をほとんど含まないほぼ純品に近いキトサンが得られた。

実施例3

良く洗滌し、乾燥したズワイガニの殻3kgを公知の方法(Makromol. Chem. vol. 177 3589(1976))に準じ処理することにより粗キトサン乾燥物約

. 7 -

- 8 -

800gを得た。

この粗キトサン50gを0.5N酢酸10mlに溶解し、不溶解物を遠心分離して除去した。次に40%カセイソーダを用いpHを7.5に調整した。生じた析出物を遠心分離して集めた。次いでこの沈澱を水に分散させ、水に可溶物を除いた。更に、この析出物を0.5モルの酢酸に溶解し、40%カセイソーダでpHを7.5に合わせた。生じた析出物をサラン製の布上に集め回収し、大量の水で洗滌することにより可溶物を除いた。洗滌後、析出物を乾燥して白色粉末状の無臭のキトサン42gを得た。

粗精製物及び精製物の性状、分析値は表2に示す。

表中の色は日本電色工業社製の四色色差計で測定し、L、a、bで表示した。香はカニ殻臭の残存の程度を官能検査によって示した。グルコサミンの含有量はそれぞれのキトサンを4N塩酸で加水分解した後エルソン-モルガン法で測定し、算出し、乾物に対する%で表示した。

表 2

| 分析 キトサン | 色 | | | 香り | グルコサミン 含有量 | 不純物 含有率 | 灰分 |
|------------|-------|------|-------|----|---------------|------------|-------|
| | L | a | b | | | | |
| 粗キトサン | 72.24 | 3.25 | 14.36 | ++ | 88% | 1.3% | 1.5% |
| 精製キトサン | 88.0 | 0.05 | 7.80 | - | 98% | 1.0% | trace |

表より明らかなように色は明度(L)が大きくなり赤色(a)が減少し、黄色(b)も減少し、色素が除去され全体に白色になったことがわかる。香りについても無臭になった。そしてグルコサミン含有量も上がり、不純物をほとんど含まないほぼ純品のキトサンが得られた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は試験例において、各pHにおけるキトサンの析出物の乾燥重量の百分率を示す図である。

特開昭63-17901(4)

第 1 図

